

Hocheffizienter Leuchtstoff

Technisches Gebiet

Diese Anmeldung steht in engem Zusammenhang mit folgenden Anmeldungen:

2003P14656, 2003P14654 und 2003P14655.

Die Erfindung geht aus von einem hocheffizienten Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um Leuchtstoffe aus der Klasse der Oxinitridosilikate des Sr.

Stand der Technik

Leuchtstoffe des Typs Oxinitridosilikat sind an sich unter der Kurzformel MSiON bekannt; siehe beispielsweise „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials“, J. van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kap. 6. Sie sind dort mit Tb dotiert. Emission wird erreicht bei Anregung durch 365 nm oder 254 nm.

- 10 Ein neuartiger Leuchtstoff ist aus der noch unveröffentlichten EP-PA 02 021 117.8 (Docket 2002P15736) bekannt. Er besteht aus Eu- oder Eu,Mn-koaktiviertem Oxinitridosilikat der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

- Das Grundgerüst des Wirtsgitters ist aus „Phase Relationships in the Sr-Si-O-N system“, W.H. Zhu et al., J. Mat. Sci. Lett. 13 (1994), S. 560 – 562, bekannt, wo es in Zusammenhang mit keramischen Werkstoffen diskutiert wird. Dabei wurde festgestellt, dass diese Struktur in zwei Modifikationen, einer Niedertemperaturphase X1, und einer Hochtemperaturphase X2, vorkommt. Die Niedertemperaturphase, im folgenden NT abgekürzt, wird vornehmlich bei etwa 1300 °C erzeugt, während die Hochtemperaturphase, im folgenden HT abgekürzt, zunehmend mit höheren Temperaturen bis etwa 1600 °C erzeugt wird. Allerdings sind beide Phasen grundsätzlich schwer zu trennen, da sie dieselbe Grundstruktur, aber unterschiedliche Gitter-

konstanten, besitzen. Die exakte Stöchiometrie beider Phasen kann von der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ abweichen.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, dessen Effizienz möglichst hoch ist. Eine weitere Aufgabe ist es, eine Lichtquelle mit diesem Leuchtstoff sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses effektiven Leuchtstoffs anzugeben.

Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1, 13 bzw. 17 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

10 Bisher gibt es keinen grün emittierenden Leuchtstoff hoher Effizienz, der gleichzeitig unempfindlich gegen äußere Einflüsse ist und außerdem durch Blau- bzw. UV-emittierende LEDs gut anregbar ist.

Der aus EP-PA 02 021 117.8 bekannte Leuchtstoff $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ist im Falle der Sr-dominierten Ausführungsform mit $\text{M} = \text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Ba}_y\text{Ca}_x$ mit $0 \leq x+y < 0,5$,
15 im folgenden Sr-Sion genannt, nur schwer beherrschbar. Obwohl einzelne Versuchsbedingungen hervorragende Ergebnisse liefern, fehlt bislang eine Richtschnur, um zuverlässig gewünschte Ergebnisse zu erhalten. Hinzu kommt eine gewisse Neigung, dass sich bei hoher Temperaturbelastung die Effizienz des Leuchtstoffs verringert und der Farbort zu stark variiert. Bevorzugt sind insbesondere: $y = 0$ mit $0 \leq x \leq 0,3$ und $x = 0$ mit $0 \leq y \leq 0,1$.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass sich die beiden Phasen in ihrer Eignung als Leuchtstoff grundlegend unterscheiden. Während die NT-Phase als Eu-dotierter Leuchtstoff nur bedingt zu gebrauchen ist, und eher orange-rot emittiert, zeigt die HT-Phase eine hervorragende Eignung als Leuchtstoff, der grün emittiert.
25 Häufig liegt eine Mischung beider Modifikationen vor, die breitbandig beide Emissionen erkennen lässt. Gewünscht ist daher, die HT-Phase möglichst rein, mit mindestens 50 % Anteil, bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 85% Anteil herzustellen.

Dafür ist ein Glühprozess erforderlich, der bei mindestens 1300 °C, aber nicht mehr als 1600 °C durchgeführt wird. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von etwa 1450 bis 1580 °C, da bei geringerer Temperatur zunehmend NT-Phase entsteht und bei höherer Temperatur der Leuchtstoff zunehmend schlechter verarbeitbar ist, und ab etwa 1600 °C als hart gesinterte Keramik oder Schmelze vorliegt. Der optimale Temperaturbereich hängt von der genauen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ab.

Besonders wichtig für das Herstellen eines effizienten Leuchtstoffs des Typs Sr-Sion ist ein Ansatz der Ausgangsprodukte, der im wesentlichen stöchiometrisch ist unter Verwendung der Grundkomponenten SiO_2 , SrCO_3 sowie Si_3N_4 . Sr steht hier beispielhaft stellvertretend für M. Die Abweichung sollte insbesondere 10 %, bevorzugt 5 %, des idealen stöchiometrischen Ansatzes nicht überschreiten, wobei auch die etwaige Zugabe eines Schmelzmittels, wie es oft üblich ist, dabei eingeschlossen ist. Besonders bevorzugt ist eine maximale Abweichung von 1 %. Hinzu kommt ein Vorläufer für den Europium-Beitrag der Dotierung, der beispielsweise als Oxid Eu_2O_3 realisiert wird. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu der bisherigen Vorgehensweise, die Grundkomponente SiO_2 deutlich unterstöchiometrisch zuzugeben. Besonders überraschend ist diese Erkenntnis auch deswegen, weil andere als Leuchtstoff empfohlene Sione wie Ba-Sion gemäß der Lehre von EP-PA 02 021 117.8 gerade im SiO_2 -Unterschuss hergestellt werden sollen.

Ein entsprechender Ansatz für das Sr-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ verwendet daher 11 bis 13 Gew.-% SiO_2 , 27 bis 29 Gew.-% Si_3N_4 , Rest SrCO_3 . Ba- und Ca- Anteile an M werden entsprechend als Carbonat zugesetzt. Europium wird entsprechend der gewünschten Dotierung, beispielsweise als Oxid oder Fluorid, als Ersatz für SrCO_3 zugesetzt. Der Ansatz $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ meint dabei auch etwaige Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, soweit sie hinsichtlich der Ladungserhaltung ausgeglichen sind.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, dass die Ausgangskomponenten des Wirtsgitters, insbesondere Si_3N_4 , möglichst hohe Reinheit besitzen. Besonders bevorzugt ist daher Si_3N_4 , das aus der flüssigen Phase, ausgehend beispielsweise von Siliziumtetrachlorid, synthetisiert ist. Als kritisch hat sich insbesondere die Verunreinigung mit Wolfram und Kobalt, erwiesen. Hier sollte die Verunreinigung möglichst gering sein, insbesondere sollte sie jeweils kleiner 100 ppm, insbesondere

kleiner 50 ppm, sein, bezogen auf diese Vorläufersubstanzen. Des weiteren ist eine möglichst hohe Reaktivität vorteilhaft, sie lässt sich durch die reaktive Oberfläche (BET) quantifizieren. Diese sollte mindestens $6 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, vorteilhaft mindestens $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch die Verunreinigung an Aluminium und Calcium, bezogen auf diese Vorläufersubstanz Si_3N_4 , sollte möglichst unter 100 ppm liegen.

Bei Abweichung von der oben angegebenen Verfahrensführung in bezug auf stöchiometrischen Ansatz und Temperaturführung entstehen als unerwünschte Fremdphasen in zunehmendem Maße Nitridosilikate MxSi_yN_z wie etwa $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, wenn die SiO_2 -Zugabe zu niedrig angesetzt wird, so dass ein Stickstoffüberschuss entsteht. Obwohl diese Verbindung an sich ein bemerkenswerter Leuchtstoff ist, ist sie in Zusammenhang mit der Synthese des Sr-Sions genauso wie andere Nitridosilikate äußerst störend, weil diese Fremdphasen die grüne Strahlung des Sr-Sions absorbieren und evtl. in die bekannte rote Strahlung der Nitridosilikate umwandeln. Umgekehrt entstehen bei zu hoher SiO_2 -Zugabe Sr-Silikate wie beispielsweise Sr_2SiO_4 weil ein Sauerstoffüberschuss entsteht. Beide Fremdphasen absorbieren die nutzbare grüne Emission oder führen zumindest zu Gitterdefekten wie Leerstellen, die die Effizienz des Leuchtstoffs stark beeinträchtigen. Als Anhaltspunkt dient die Richtschnur, dass der Anteil der Fremdphasen möglichst unter 15 %, bevorzugt sogar unter 5 %, liegen soll. Dies korrespondiert im XRD-Spektrum des synthetisierten Leuchtstoffs mit der Forderung, dass beim XRD-Ablenkwinkel 2θ im Bereich 25 bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als $1/3$, bevorzugt kleiner als $1/4$, besonders bevorzugt kleiner als $1/5$, der Intensität des die HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa $31,8^\circ$ sein soll. Dies gilt vor allem für die Fremdphasen vom Typ $\text{Sr}_x\text{Si}_y\text{N}_z$, insbesondere $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

Im Falle einer optimierten Verfahrensführung lässt sich zuverlässig eine Quanteneffizienz von 80 bis deutlich über 90 % erzielen. Dagegen wird bei unspezifischer Verfahrensführung die Effizienz typisch im Bereich von höchstens 50 bis 60 % Quanteneffizienz liegen.

Erfindungsgemäß lässt sich somit ein Leuchtstoff herstellen, der ein Oxinitridosilikat der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also zu mehr als 50 % des Leuchtstoffs, bevorzugt zu mehr als 85% des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet

sich dadurch aus, dass sie breitbandig anregbar ist, nämlich in einem weiten Bereich von 50 bis 480 nm, insbesondere 150 bis 480 nm, besonders bevorzugt von 250 bis 470 nm, dass er eine extrem hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei 150°C an Luft keine messbare Degradation zeigt, und dass er eine extrem gute Farbstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt. Weitere Pluspunkte sind seine geringe Absorption im Roten, was besonders bei Leuchtstoffmischungen vorteilhaft ist. Dieser Leuchtstoff wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt. Ein Überwiegen der HT-Modifikation ist u.a. daran erkennbar, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa 28,2 ° eine Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist. Die hier aufgeführten XRD-Spektren beziehen sich jeweils auf eine Anregung durch die bekannte Cu-K_α Linie.

Bei gleicher Aktivatorkonzentration zeigt dieser Leuchtstoff ein anderes Emissionsverhalten als die NT-Variante gleicher Stöchiometrie. Die Halbwertsbreite der HT-Variante ist im Falle der optimierten HT-Variante wesentlich geringer als bei der einfachen fremdphasen- und defekthaltigen Mischung und liegt im Bereich 70 bis 80 nm, während die einfache Fremdphasen- bzw. defekthaltige Mischung eine Halbwertsbreite von etwa 110 bis 120 nm zeigt. Die dominante Wellenlänge ist bei der HT-Modifikation generell kürzer, typisch 10 bis 20 nm kürzer, als bei einer deutlich fremdphasenhaltigen Probe. Hinzu kommt, dass die Effizienz der hochreinen HT Modifikation typisch um mindestens 20 % höher, teilweise deutlich noch höher, als bei der NT-dominierten oder hoch fremdphasenhaltigen Mischung liegt.

Ein kennzeichnendes Merkmal eines ausreichend geringen Anteils der NT-Modifikation und Fremdphasen ist eine Halbwertsbreite (FWHM) der Emission von weniger als 90 nm. Denn je geringer der Anteil an Fremdphasen, desto geringer ist der Anteil der spezifischen orange-roten Emission der fremdphasenreichen Modifikation, insbesondere der Nitridosilikat-Fremdphasen Sr-Si-N-Eu wie vor allem Sr₂Si₅N₈:Eu.

Hilfreich zur Charakterisierung sind neben der verringerten Halbwertsbreite die oben angegebenen typischen Reflexe im XRD-Spektrum, die die andere Kristallstruktur verdeutlichen.

Der vorherrschende Peak im XRD-Spektrum der HT-Modifikation ist der Peak bei etwa $31,7^\circ$. Weitere prominente Peaks sind die drei Peaks etwa gleicher Intensität zwischen 25 und 27° ($25,3$ und $26,0$ und $26,3^\circ$), wobei der Peak mit kleinster Ablenkung der intensivste ist. ein weiterer intensiver Peak ist $12,6^\circ$.

- 5 Dieser Leuchtstoff ist vor allem grün emittierend mit einer Dominanzwellenlänge im Bereich 555 bis 565 nm.

Auch eine geringfügige Beimengung der Gruppe AlO als Ersatz der Gruppe SiN im Molekül des Oxinitridosilikats der Formel $MSi_2O_2N_2$ ist möglich, insbesondere bis maximal 30% des SiN-Anteils.

- 10 Beide Phasen des Sr-Sion:Eu können analog zu den zwei strukturell unterschiedlichen Wirtsgittermodifikationen kristallisieren und jeweils über die Ansatzstöchiometrie $SrSi_2O_2N_2:Eu$ hergestellt werden. Geringe Abweichungen von dieser Stöchiometrie sind möglich. Die mit Eu dotierten Wirtsgitter lumineszieren überraschenderweise beide bei Anregung im Blauen oder UV, allerdings je nach Wirtsgittermodifikation mit anderer Emissionsfarbe. Die NT-Modifikation zeigt eine orange-
- 15 farbene Emission, die HT-Modifikation eine grüne Emission bei etwa $\lambda_{dom} = 560$ nm mit prinzipiell deutlich höherer Effizienz. Je nach Dotiergehalt und Dotiermaterial (Eu oder Eu, Mn) sowie den relativen Anteilen der HT- und NT-Modifikation lässt sich eine gewünschte Eigenschaft des Leuchtstoffs genau einstellen.

- 20 Ein Vorzug der HT-Phase ist die über einen sehr weiten Spektralbereich gleichmäßig gute Anregbarkeit bei nur wenig variierender Quanteneffizienz.

- Außerdem hängt die Lumineszenz der HT-Modifikation in einem weiten Temperaturbereich nur schwach von der Temperatur ab. Damit ist erstmals ein grün emittierender Leuchtstoff, bevorzugt für LED-Anwendungen, gefunden, der ohne besondere Maßnahmen zur Stabilisierung auskommt. Dies zeichnet ihn besonders gegen
- 25 die bisher als aussichtsreichste Kandidaten angesehenen Leuchtstoffe für diese Aufgabe aus, nämlich Thiogallat-Leuchtstoffe oder Chlorosilikate.

- Generell kann dieser Leuchtstoff von einer ganzen Reihe von Lichtquellen effizient angeregt werden: insbesondere von LED-Chips (beispielsweise vom Typ InGaN),
- 30 die UV oder blau im Bereich 300 bis 480 nm als Primärstrahlung emittieren; des weiteren von allen Arten von Lampen, insbesondere Hg-Niederdruck- und Hoch-

drucklampen, sowie UV- und VUV-Strahler zwischen etwa 50, bevorzugt mindestens 150 nm, und 400 nm, beispielsweise Excimerstrahler. Bei 160 nm ist die Quanteneffizienz immer noch etwa 50% der maximalen Quanteneffizienz.

- 5 Dieser Leuchtstoff eignet sich besonders gut für die Anwendungen bei vollfarbtauglichen Lumineszenzkonversions-LEDs sowie Lumineszenzkonversions-LEDs mit beliebig einstellbaren Farben auf Basis einer UV-Blau primär emittierenden LED.

- Die Sionverbindungen mit $M = (\text{Sr}, \text{Ba})$, bevorzugt ohne Ba oder mit Ba-Anteil bis zu 10 %, stellen effiziente Leuchtstoffe mit einem weiten Bereich der Emissionsmaxima dar. Diese liegen meist kurzwelliger als bei reinem Sr-Sion, bevorzugt zwischen 520
10 und 565 nm. Der erreichbare Farbraum lässt sich außerdem durch geringe Beigaben (bevorzugt bis 30 mol-%) an Ca und/oder Zink erweitern; dadurch werden die Emissionsmaxima eher in den langwelligeren Bereich, verglichen mit reinem Sr-Sion, verschoben, sowie durch partiellen Ersatz (bis 25 mol-%) von Si durch Ge und/oder Sn.

- 15 Eine weitere Ausführungsform ist die Teilsubstitution von M, insbesondere Sr, durch drei- oder einwertige Ionen wie La^{3+} oder Li^+ . Bevorzugt ist ein Anteil dieser Ionen von maximal 20 mol-% des M.

- Bevorzugt lässt sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff für Lumineszenzkonversions-LED zur Erzeugung von weißem Licht einsetzen, sei es mit blauer Primärstrahlung wobei Sr-Sion als Grünkomponente zusammen mit SrS:Eu^{2+} , als Rotkomponente eingesetzt werden kann, aber auch mit UV-Primärstrahlung, wobei mittels bekannter blau und rot emittierender Leuchtstoffe sowie einem erfindungsgemäß grün emittierenden Leuchtstoff weißes Licht erzeugt wird. Kandidaten für die blaue Komponente sind hier an sich bekannt, beispielsweise eignen sich $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als BAM) oder $\text{Ba}_5\text{SiO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_6:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ oder auch $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als SCAP). Als grüne Komponente eignet sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff. Zur roten Emission lässt sich ein Rotleuchtstoff einsetzen. Gut geeignet sind $((\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+})$, oder auch $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.
- 20
25

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein Emissionsspektrum eines ersten Oxinitridosilikats;
- Figur 2 das Reflektionsspektrum dieses Oxinitridosilikats;
- 5 Figur 3 ein Spektrum der Anregbarkeit von Sr-Sion als Funktion der Anregungswellenlänge;
- Figur 4 das Temperaturverhalten von Sr-Sion;
- Figur 5 XRD-Spektren verschiedener Leuchtstoffe vom Typ Sr-Sion;
- Figur 6 u.11 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle für weißes Licht dient;
- 10 Figur 7 ein Emissionsspektrum zweier Leuchtstoffe mit und ohne Fremdphasen.
- Figur 8-10 ein Emissionsspektrum weiterer Oxinitridosilikate

Beschreibung der Zeichnungen

Ein konkretes Beispiel für den erfindungsgemäßen Leuchtstoff ist in Figur 1 gezeigt. Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(5\% \text{Eu}^{2+})$ in HT-
 15 Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 5 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum liegt bei 540 nm, die mittlere Wellenlänge (dominante Wellenlänge) bei 560 nm. Der Farbort ist $x=0,357$; $y=0,605$. Die Anregung erfolgte bei 460 nm, die FWHM ist 76 nm.

Die Herstellung erfolgt in der Weise, dass zunächst die Ausgangsstoffe SrCO_3 ,
 20 Si_3N_4 und SiO_2 in exakter Stöchiometrie miteinander gemischt werden und die Mischung anschließend im Ofen bei 1500 °C unter N_2 und H_2 reduzierend über 8 Std. geglüht wird. Dabei wird ein stöchiometrischer Ansatz genommen, mit 12,05 Gew.-% SiO_2 , 28,10 Gew.-% Si_3N_4 sowie 56,27 Gew.-% SrCO_3 zuzüglich 3,53 Gew.-% Eu_2O_3 .Damit ersetzen 5 mol-% Eu als Aktivator das Kation Sr.

25 Figur 2 zeigt das diffuse Reflexionsspektrum dieses Leuchtstoffs. Es zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Bereich unter 440 nm und eine ausreichende Absorption bis 470 nm, das somit die gute Anregbarkeit in diesem Bereich demonstriert.

Figur 8 zeigt ein Beispiel für einen hocheffizienten grün emittierenden Leuchtstoff. Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(10\% \text{Eu}^{2+})$ in HT-Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 10 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum liegt bei 545 nm, die mittlere dominante Wellenlänge bei 564 nm (λ_{dom}). Der Farbort ist $x=0,393$; $y=0,577$. Die Anregung erfolgte bei 460 nm. Die FWHM ist 84 nm.

Fig. 3 zeigt ein Spektrum der Anregbarkeit von Sr-Sion mit 10 % Eu als Funktion der Wellenlänge. Die Anregbarkeit ist proportional dem Produkt aus Absorbierter Energie und Quanteneffizienz. Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Sr-Sion über einen sehr weiten Wellenlängenbereich von 250 bis 470 nm eine Anregbarkeit von über 50 % hat.

Fig. 4 zeigt das Temperaturverhalten dieses Leuchtstoffs. Die Temperaturlöschung ist erstaunlich gering und beträgt maximal 12 % bei sehr hoher Temperaturbelastung von 125 °C verglichen mit Raumtemperatur.

Die unterschiedliche Struktur verschieden hergestellter Leuchtstoffe ist in Figur 5 erläutert. Dort sind XRD-Spektren, also Röntgendiffraktogramme, von vier Leuchtstoffen des Typs Sr-Sion vorgestellt. Figur 5a zeigt ein XRD-Spektrum einer stark überwiegenden NT-Modifikation. Charakteristisch ist der starke Peak bei etwa 28,2°. Diese Probe erzielt eine Quanteneffizienz von etwa 10 % der HT-Modifikation, die Herstellung erfolgte mit wenig reaktivem Ausgangsmaterial bei etwa 1300°C Glühung. Figur 5b zeigt ein XRD-Spektrum für eine Mischung mit mehr als 50 % HT-Anteil gegenüber dem NT-Anteil. Hier treten die XRD-Reflexe der HT-Modifikation bei etwa 31,7° und der Tripel-Reflex im Bereich bei 25 bis 27° zunehmend in den Vordergrund gegenüber dem prominenten NT-Reflex bei 28,2°. Die Quanteneffizienz im Vergleich zur HT-Modifikation beträgt etwa 70 %. Die Herstellung erfolgte bei etwa 1400 °C. In Figur 5c ist eine Probe gezeigt, bei der die Fremdphasen nicht sorgfältig ausgeschlossen wurden. Deutlich erkennbar ist vor allem der dem Nitridosilikat zuzuordnende Peak bei etwa 31,2°, der etwa 50 % der maximalen Peakhöhe des Charakteristischen Peaks der HT-Phase bei 31,7° ausmacht. Obwohl hier die NT-Modifikation stark unterdrückt ist, erreicht diese Probe nicht mehr als 40 % der Quanteneffizienz von reiner HT-Modifikation. Schließlich zeigt Figur 5d ein XRD-Spektrum für annähernd reines HT, deren Quanteneffizienz als Norm (100 %) für die anderen Proben diente. Fremdphasen und NT-Modifikation sind hier stark unter-

drückt, was einer exakten stöchiometrischen Herstellung mit Glühung bei etwa 1500 °C und hoher Reinheit und Reaktivität der Ausgangsmaterialien geschuldet ist.

Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht auf RGB-Basis ist in Figur 6 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs In-GaN mit einer Peakemissionswellenlänge im UV von beispielsweise 405 nm, das in
5 ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 14 mit einem ersten Anschluss 3 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80
10 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 20 Gew.-%) enthält. Ein erster Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte grün emittierende Oxinitridosilikat, der zweite ist ein blau emittierender Leuchtstoff, hier insbesondere BAM, der dritte ist ein rot emittierendes Nitridosilikat vom Typ
15 $(\text{Ca,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$, hier unter Einschluss der reinen Sr und Ca-Variante sowie Mischungen aus Sr und Ca. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Pigmenten 6 dient.

Fig. 9 zeigt ein Beispiel der Emission für ein Misch-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}10\%$ bei dem $M = (10\% \text{ Ca und Rest Sr})$. Anregung 460 nm; Farbort x/y 0,397/0,576 ; dom. Wellenlänge 564 nm FWHM = 84 nm; Quanteneffizienz ca. 70 %.

20 Fig. 10 zeigt ein Beispiel der Emission für ein Misch-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}10\%$ bei dem $M = (10\% \text{ Ba und Rest Sr})$. Anregung 460 nm; Farbort x/y 0,411/0,566 ; dom. Wellenlänge 566 nm FWHM = 86 nm; Quanteneffizienz ca. 67 %.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel Fig. 11 wird wieder als das Leuchtstoffpigment eine Mischung aus derartigen drei Leuchtstoffen für RGB-Mischung verwendet. Jedoch sind diese auf den Wänden 9 eines äußeren Gehäuses angebracht, das
25 mehrere LEDs vom Typ Lumineszenzkonversions-LED enthält.

Erstaunlicherweise hat sich gezeigt, dass ein besonders effizienter Leuchtstoff herstellbar ist, wenn streng darauf geachtet wird, dass die Ausgangsmaterialien, vor allem Si_3N_4 , wenig Verunreinigungen enthalten. Besonders kritisch sind hier Verunreinigungen an W, Co, Al und Ca.
30

Der Ersatz der Gruppe SiN in $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ durch AlO-Gruppen ist deswegen möglich, weil Al^{3+} und Si^{4+} vergleichbare Ionengrößen haben und beide Gruppen vergleichbare Bindungslängen aufweisen.

Ansprüche

1. Hocheffizienter Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei M Sr als Bestandteil enthält, und wobei D eine zweiwertige Dotierung mit Europium ist, dadurch gekennzeichnet, dass für M Sr allein oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$ verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Eu zwischen 0,1 und 20 mol-% von M ausmacht.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Sr als M den überwiegenden Anteil stellt und ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Ba u/o Ca ersetzt ist.
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Sr als M den überwiegenden Anteil stellt und ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Li u/o La u/o Zn ersetzt ist.
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Gruppe SiN im Oxinitridosilikat der Formel $MSi_2O_2N_2$, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch die Gruppe AlO ersetzt ist.
6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von Eu, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Mn ersetzt ist.
7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Verunreinigungen an W und Co möglichst gering ist, und insbesondere jeweils unter 100 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, liegt, bezogen auf die Vorläufersubstanzen.
8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxinitridosilikat zu mehr als 70 %, insbesondere zu mehr als 85%, aus der HT-Modifikation besteht.
9. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxinitridosilikat überwiegend aus der HT-Modifikation besteht und dass der Anteil der Fremdphasen weniger als 15 % beträgt.

10. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbwertsbreite (FWHM) der Emission des Leuchtstoffs bei photonischer Anregung, die aus einem Bereich mit Peakemission zwischen 50 und 480 nm stammt, weniger als 90 nm beträgt.
- 5 11. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum der Anteil von Fremdphasen entsprechen der Regel minimiert ist, dass beim XRD-Ablenkwinkel 2Θ im Bereich 25 bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als 1/3, bevorzugt kleiner als 1/4, besonders bevorzugt kleiner als 1/5, der Intensität des die HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa
10 31,8° ist.
12. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum der Anteil der NT-Phase entsprechend der Regel minimiert ist, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa 28,2° eine
15 Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist.
13. Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im Wellenlängenbereich 50 bis 480 nm emittiert, wobei diese Strahlung mittels mindestens einem ersten Leuchtstoff nach einem
20 der vorhergehenden Ansprüche ganz oder teilweise in sekundäre längerwellige Strahlung, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich, konvertiert wird.
14. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN verwendet wird.
15. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass außerdem ein Teil der
25 primären Strahlung mittels eines weiteren, zweiten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird, wobei insbesondere die beiden Leuchtstoffe, nämlich der erste und der zweite, geeignet gewählt und gemischt sind um weißes Licht zu erzeugen.
16. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der primären
30 Strahlung außerdem mittels eines dritten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung

konvertiert wird, wobei dieser dritte Leuchtstoff im roten Spektralbereich, insbesondere mit Peak im Bereich 580 bis 670 nm, emittiert.

17. Verfahren zur Herstellung eines hocheffizienten Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - 5 a) Bereitstellen der Ausgangsprodukte SiO_2 , Si_3N_4 , Rest MCO_3 , sowie eines Eu-Vorläufers in im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnis und Mischen der Produkte;
 - b) Glühen der Mischung bei etwa 1300 bis 1600 °C, bevorzugt 1450 bis 1580 °C.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsprodukte eine hohe Reinheit in bezug auf die Verunreinigung an W und Co von weniger als 100 ppm aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsprodukte eine hohe Reaktivität von mindestens 6 m²/g BET-Oberfläche aufweisen.
- 15 20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der stöchiometrische Ansatz aller Komponenten auf mindestens 10 % genau eingehalten wird.

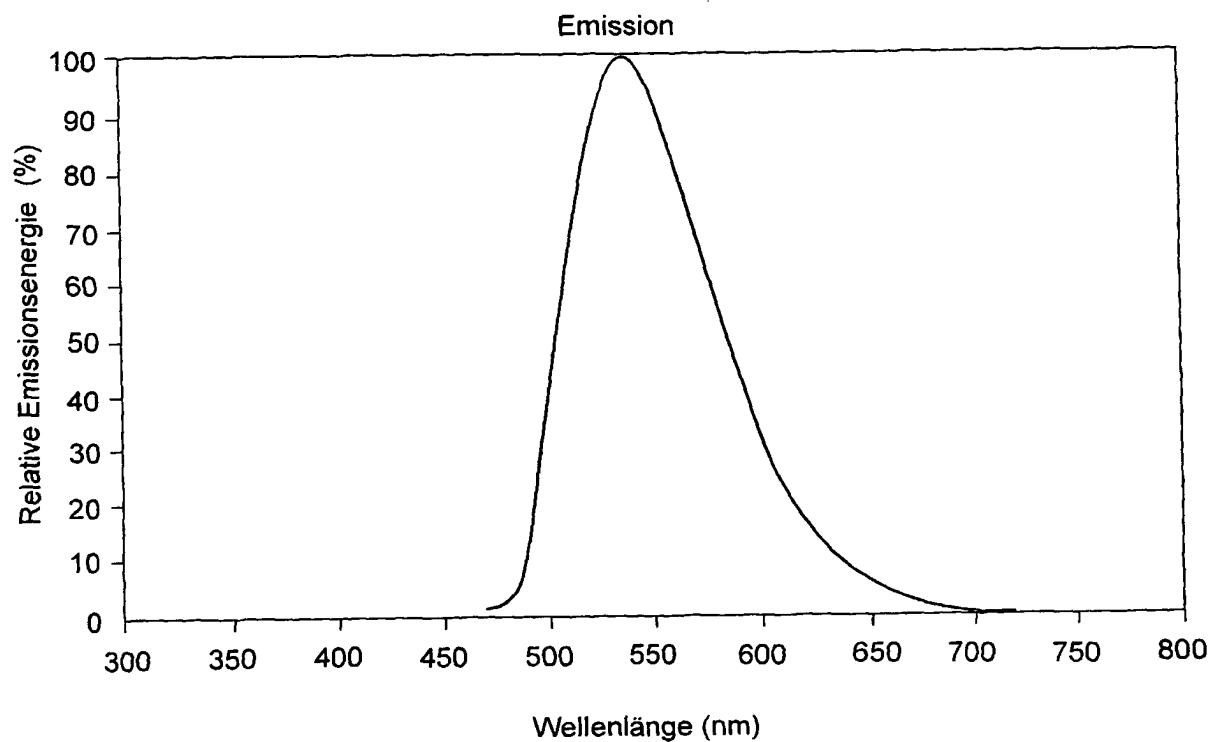


FIG 1

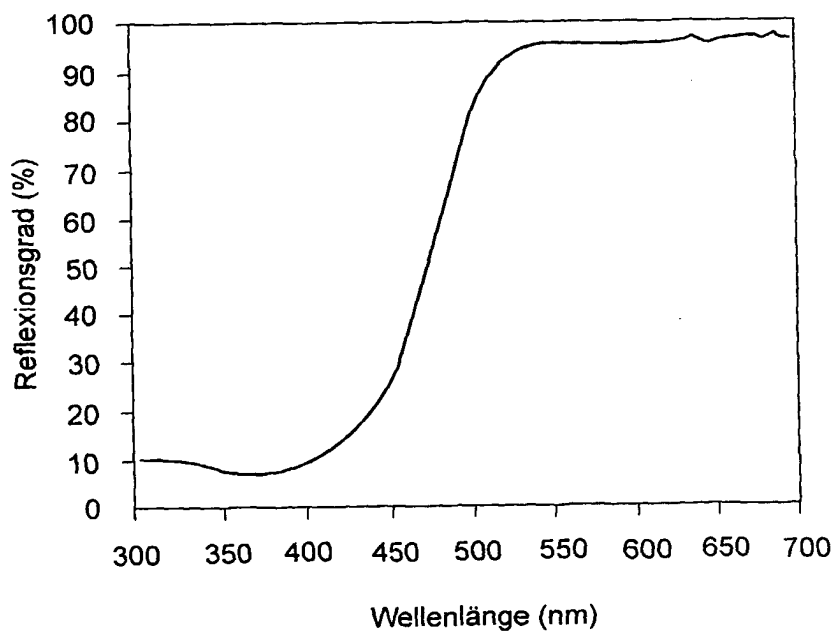


FIG 2

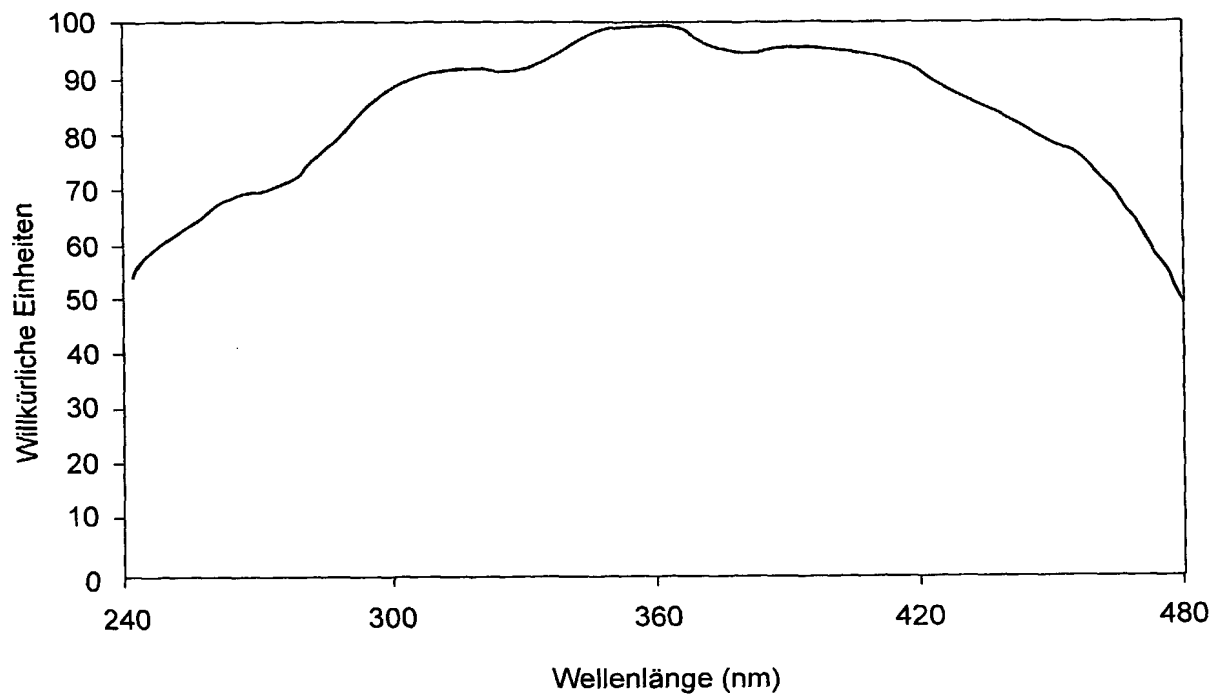


FIG 3

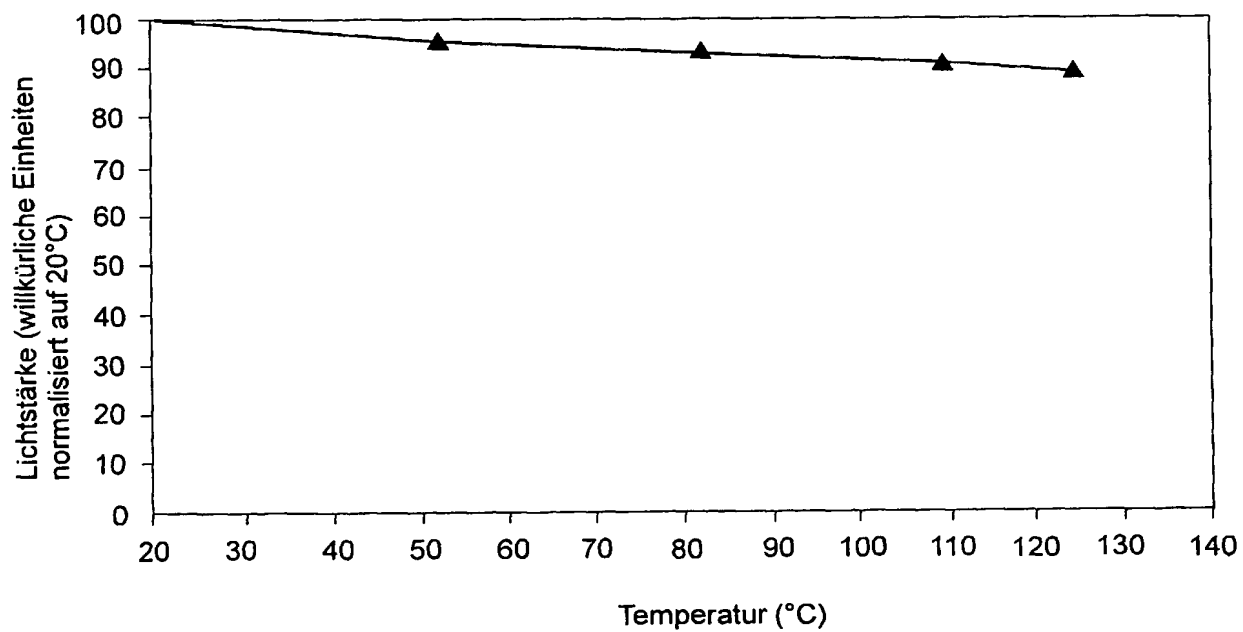


FIG 4

3/9

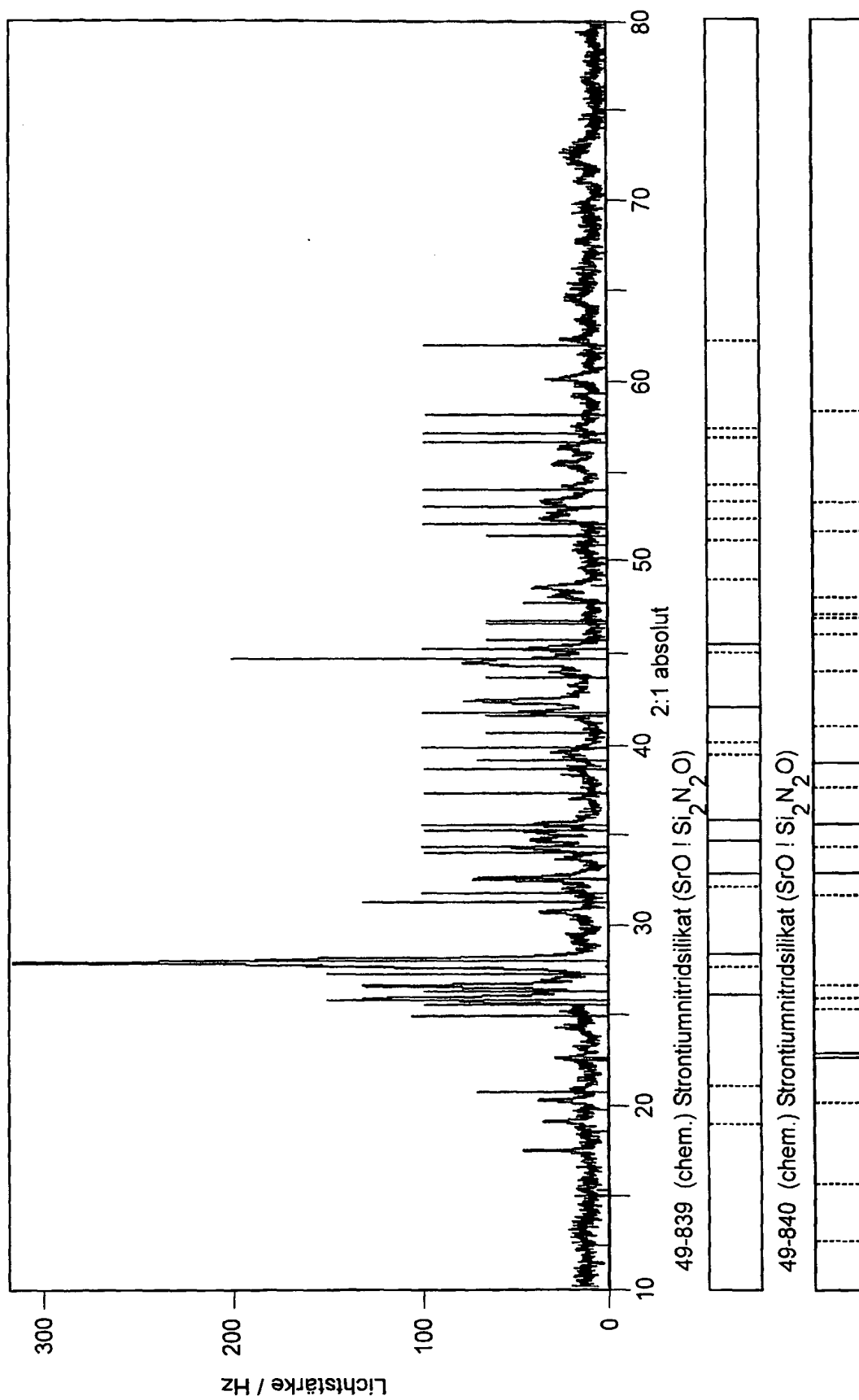


FIG 5a

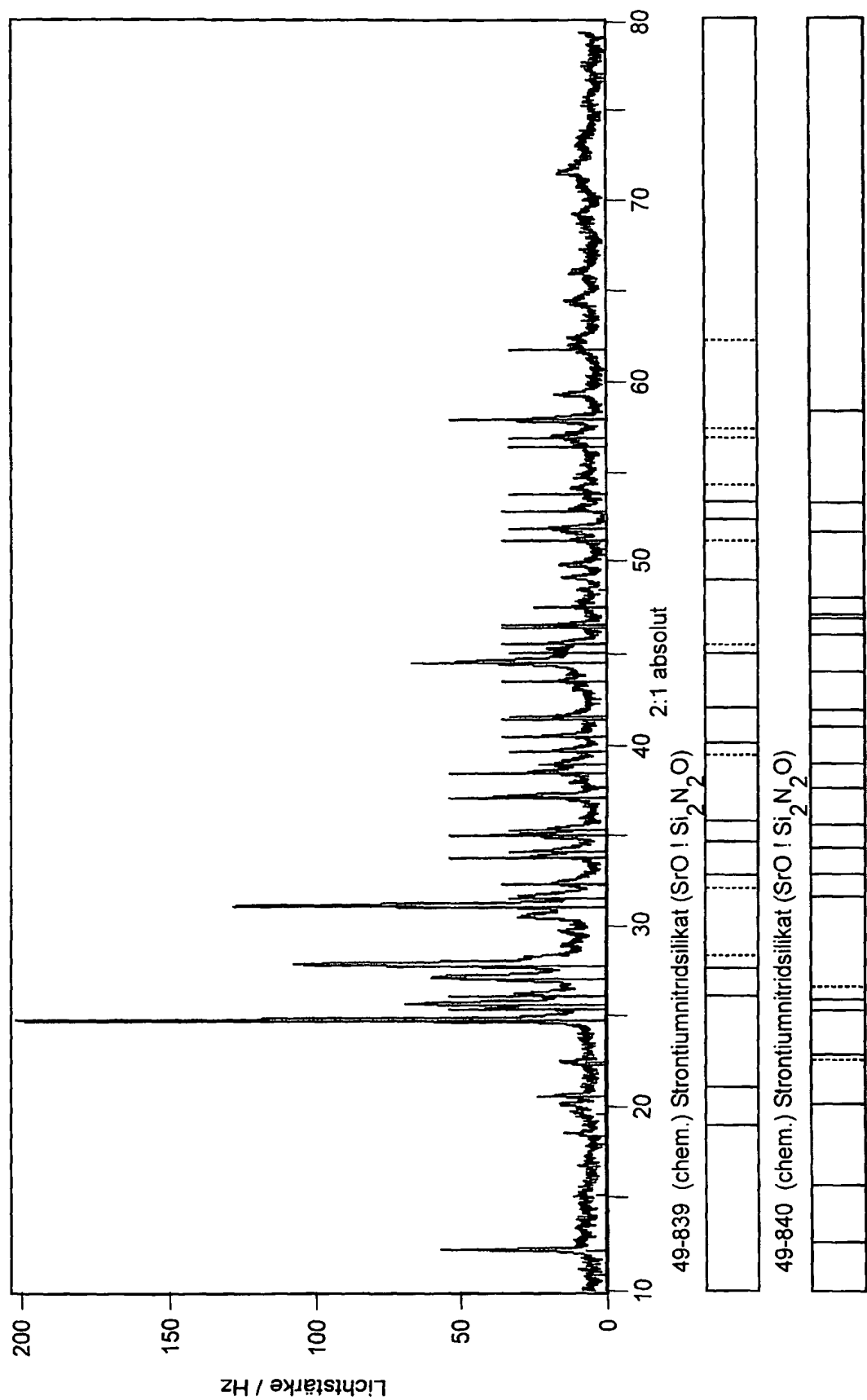


FIG 5b

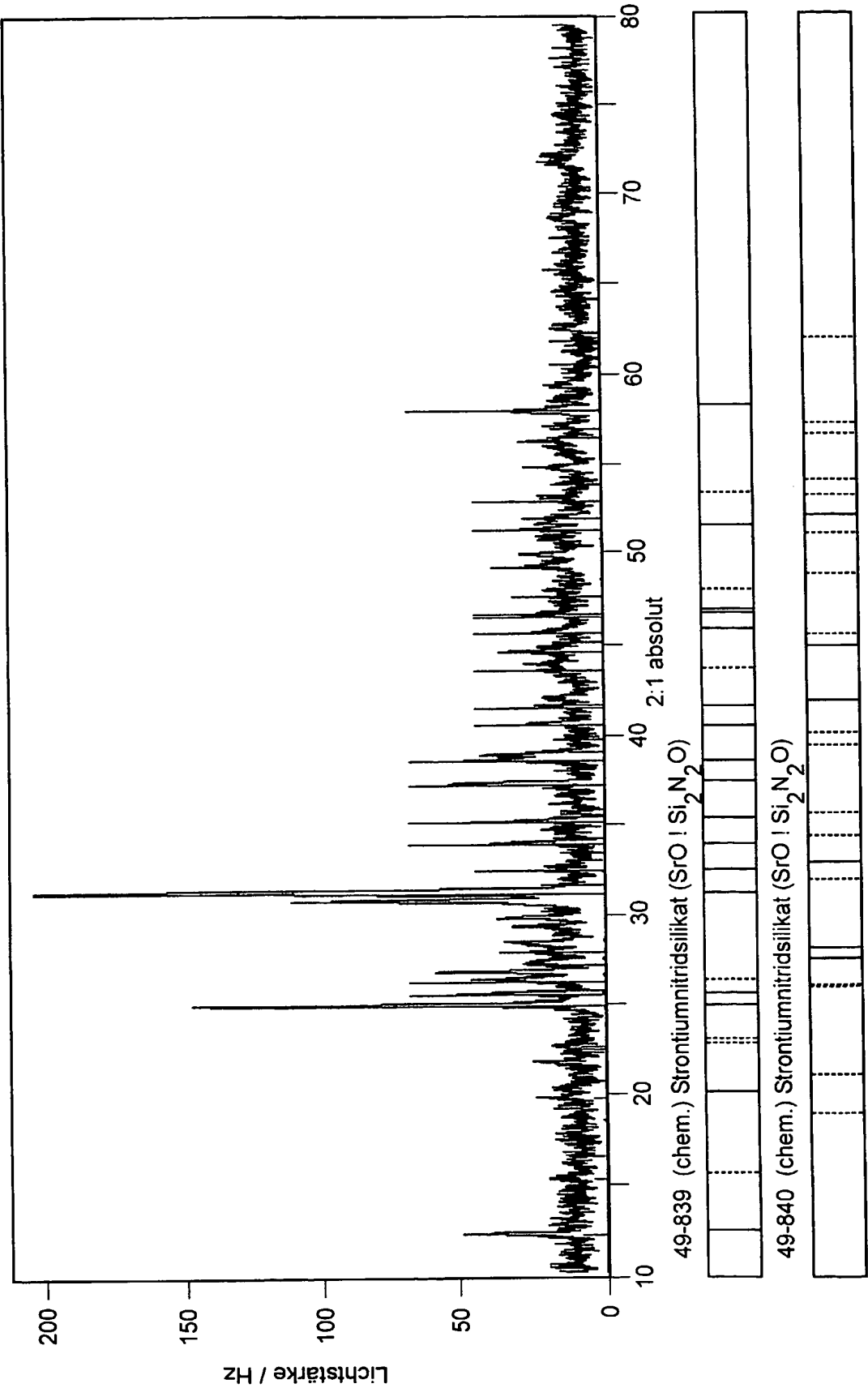


FIG 5c

6/9

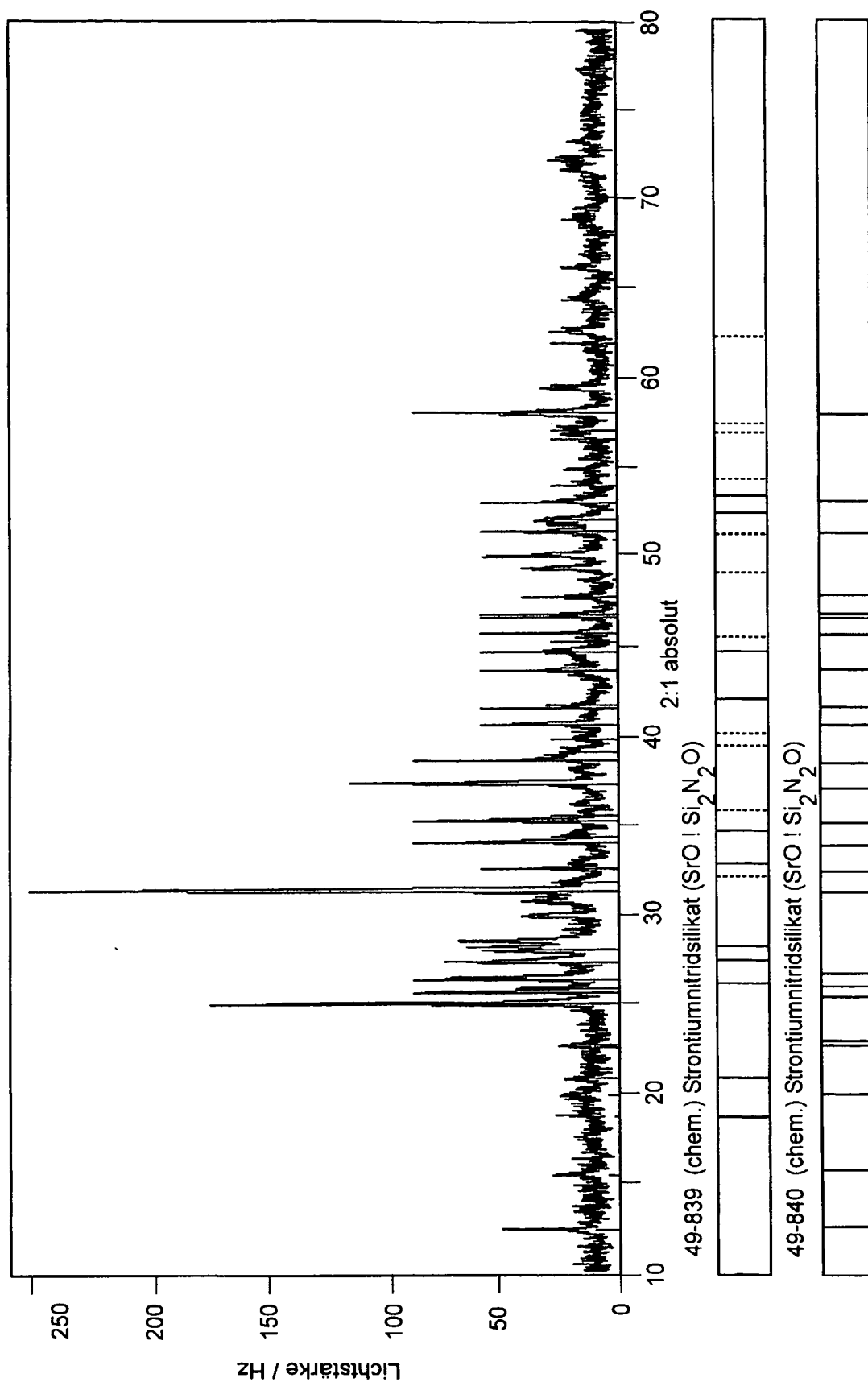


FIG 5d

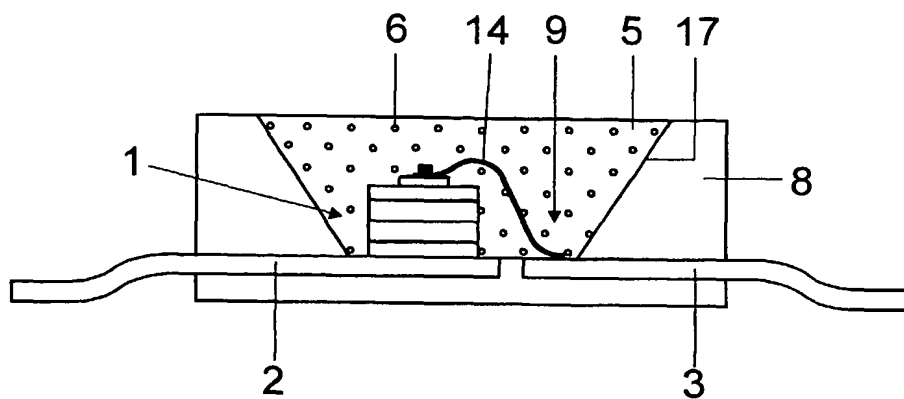


FIG 6

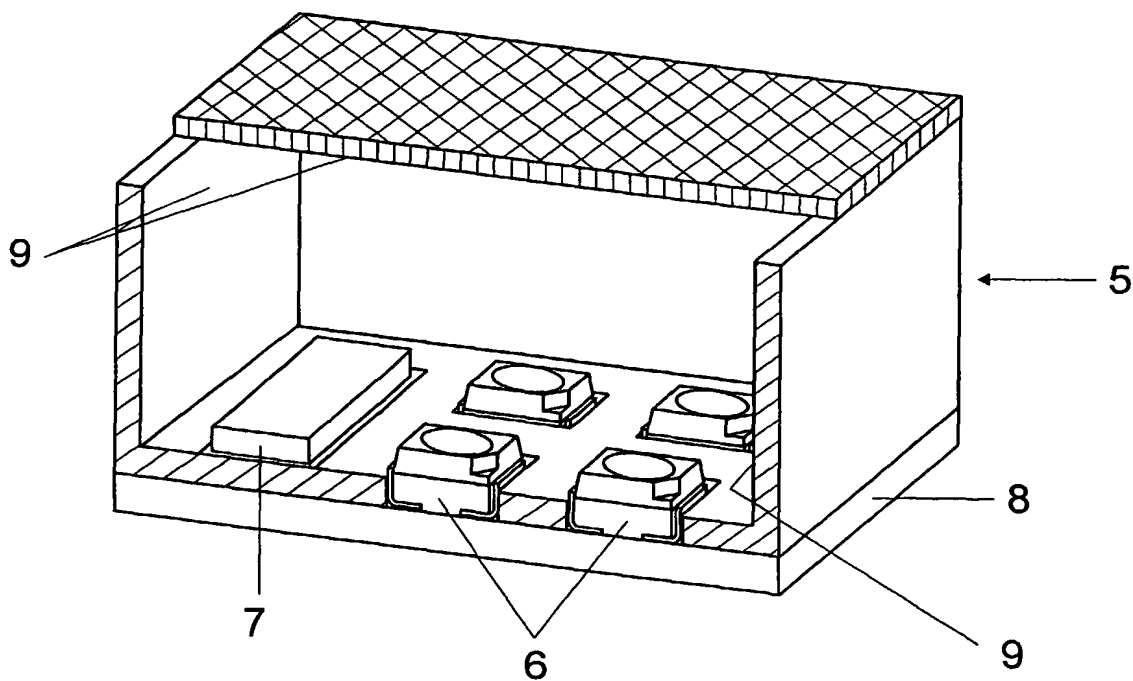


FIG 11

8/9

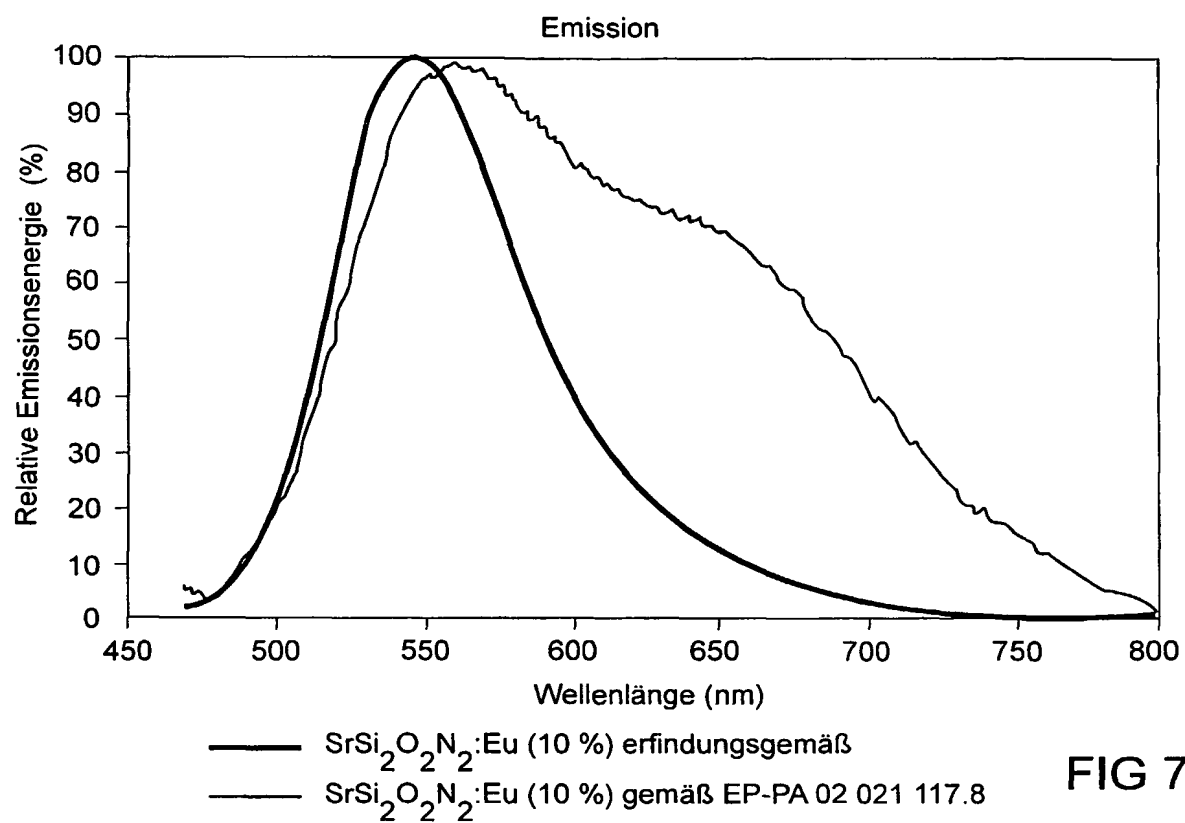


FIG 7

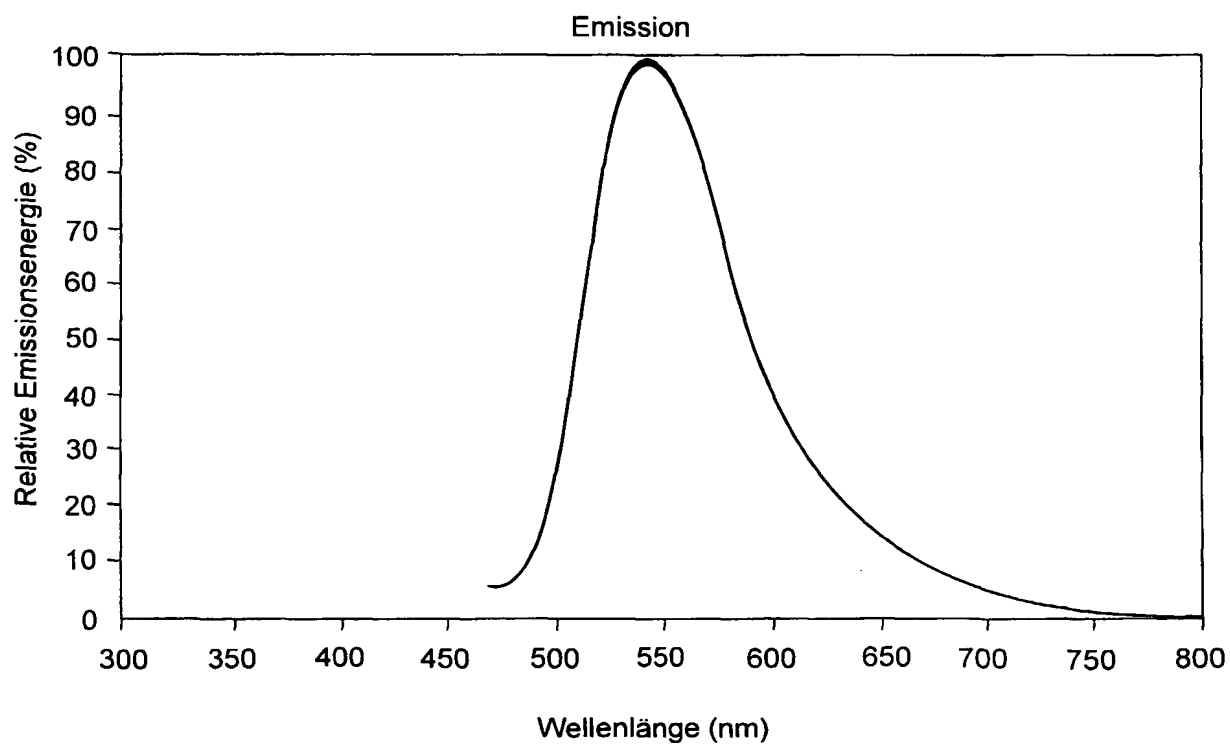


FIG 8

9/9

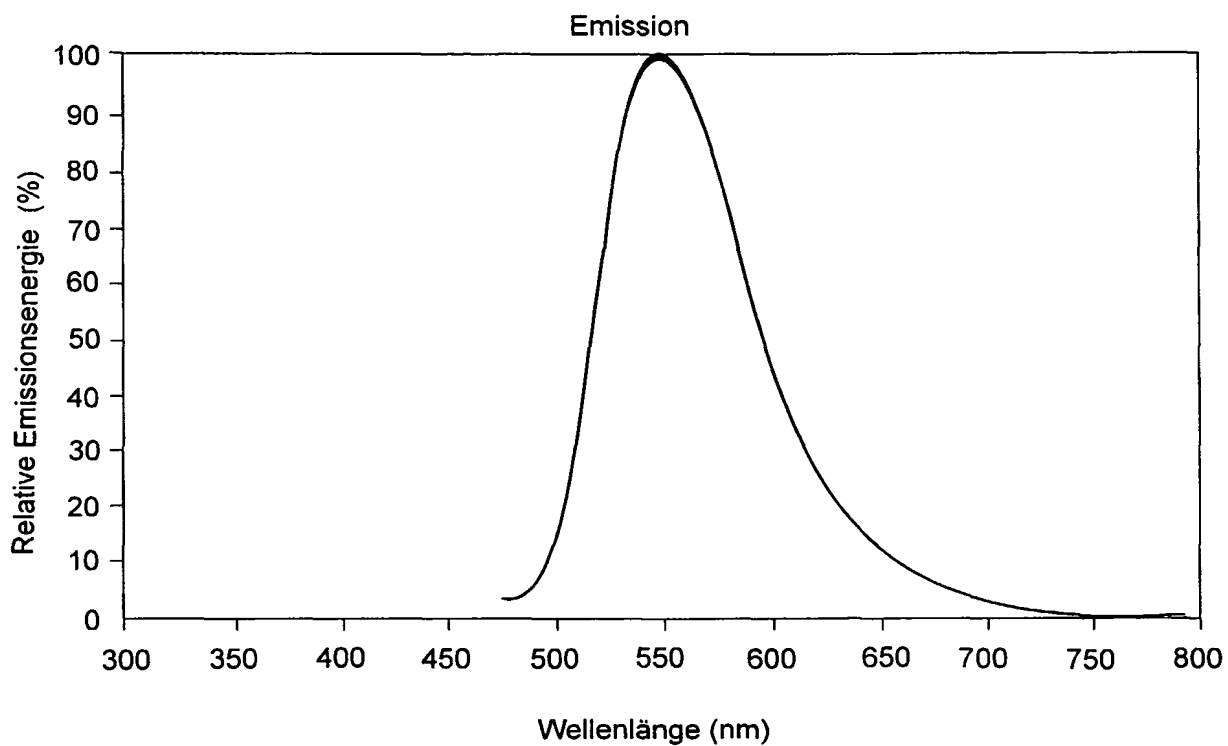


FIG 9

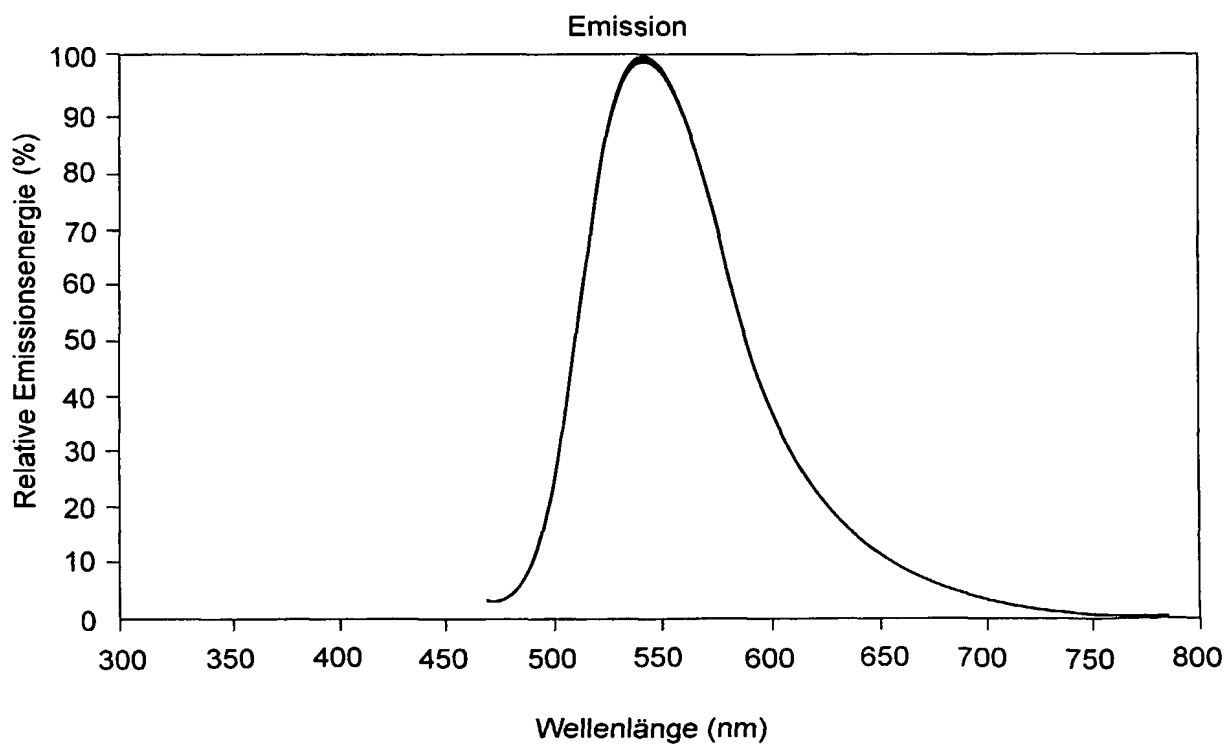


FIG 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K11/79 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/030109 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH; DELSING, ANNE, CHARLOTTE, ANTOINETTE;) 8 April 2004 (2004-04-08) page 2 - page 7; claims; figures	1-13, 15-20
P, X	EP 1 413 618 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 28 April 2004 (2004-04-28) page 3 - page 4; claims; figures	1-13, 15-20
A	US 4 897 319 A (SUN ET AL) 30 January 1990 (1990-01-30) the whole document	1-20
A	EP 1 264 873 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 11 December 2002 (2002-12-11) the whole document	1-20
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2005

Date of mailing of the international search report

28/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002137

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 104 799 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG) 6 June 2001 (2001-06-06) the whole document</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002137

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004030109	A	08-04-2004	EP 1413618 A1	28-04-2004
			WO 2004030109 A1	08-04-2004
			EP 1449264 A1	25-08-2004
EP 1413618	A	28-04-2004	EP 1413618 A1	28-04-2004
			WO 2004030109 A1	08-04-2004
			EP 1449264 A1	25-08-2004
US 4897319	A	30-01-1990	NONE	
EP 1264873	A	11-12-2002	JP 2002363554 A	18-12-2002
			JP 2003336059 A	28-11-2003
			EP 1264873 A2	11-12-2002
			US 2003030038 A1	13-02-2003
			US 2003168643 A1	11-09-2003
EP 1104799	A	06-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
			CA 2359896 A1	07-06-2001
			CA 2360330 A1	07-06-2001
			CN 1337988 T	27-02-2002
			CN 1337989 T	27-02-2002
			WO 0140403 A1	07-06-2001
			WO 0139574 A1	07-06-2001
			EP 1238041 A1	11-09-2002
			EP 1153101 A1	14-11-2001
			HU 0105080 A2	29-04-2002
			HU 0200436 A2	29-06-2002
			JP 2003515655 T	07-05-2003
			JP 2003515665 T	07-05-2003
			TW 581801 B	01-04-2004
			TW 524840 B	21-03-2003
			US 2003024438 A1	06-02-2003
			US 2003020101 A1	30-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 2004/002137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/79 H01L33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K H01L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/030109 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH; DELSING, ANNE, CHARLOTTE, ANTOINETTE;) 8. April 2004 (2004-04-08) Seite 2 - Seite 7; Ansprüche; Abbildungen	1-13, 15-20
P,X	EP 1 413 618 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 28. April 2004 (2004-04-28) Seite 3 - Seite 4; Ansprüche; Abbildungen	1-13, 15-20
A	US 4 897 319 A (SUN ET AL) 30. Januar 1990 (1990-01-30) das ganze Dokument	1-20
A	EP 1 264 873 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 11. Dezember 2002 (2002-12-11) das ganze Dokument	1-20
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslik, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002137

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 104 799 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG) 6. Juni 2001 (2001-06-06) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004030109 A	08-04-2004	EP 1413618 A1	28-04-2004
		WO 2004030109 A1	08-04-2004
		EP 1449264 A1	25-08-2004
EP 1413618 A	28-04-2004	EP 1413618 A1	28-04-2004
		WO 2004030109 A1	08-04-2004
		EP 1449264 A1	25-08-2004
US 4897319 A	30-01-1990	KEINE	
EP 1264873 A	11-12-2002	JP 2002363554 A	18-12-2002
		JP 2003336059 A	28-11-2003
		EP 1264873 A2	11-12-2002
		US 2003030038 A1	13-02-2003
		US 2003168643 A1	11-09-2003
EP 1104799 A	06-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
		CA 2359896 A1	07-06-2001
		CA 2360330 A1	07-06-2001
		CN 1337988 T	27-02-2002
		CN 1337989 T	27-02-2002
		WO 0140403 A1	07-06-2001
		WO 0139574 A1	07-06-2001
		EP 1238041 A1	11-09-2002
		EP 1153101 A1	14-11-2001
		HU 0105080 A2	29-04-2002
		HU 0200436 A2	29-06-2002
		JP 2003515655 T	07-05-2003
		JP 2003515665 T	07-05-2003
		TW 581801 B	01-04-2004
		TW 524840 B	21-03-2003
		US 2003024438 A1	06-02-2003
		US 2003020101 A1	30-01-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.